

**Japanese Patent Laid-Open S60-264365**

**Laid-Open : December 27, 1985**

**Application No. : S59-122669**

**Filed : June 13, 1984**

**Title : A porous silicon carbide sintered body and the  
method of producing the same**

**Applicant : IBIDEN CO., LTD.**

**[ABSTRACT]**

Aporous silicon carbide sintered body , characterized by having three-dimensional network structure mainly constituted by plate crystals with an average aspect ratio of 2-50 and a bulk density of 0.2-2.7 g/cm<sup>3</sup>.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-264365

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>C 04 B 35/56  
38/06

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7158-4G  
6865-4G

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月27日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 多孔質炭化ケイ素焼結体とその製造方法

⑯ 特 願 昭59-122669

⑰ 出 願 昭59(1984)6月13日

⑱ 発 明 者 塚 田 輝 代 隆 大垣市入方1丁目28番地

⑲ 出 願 人 イビデン株式会社 大垣市神田町2丁目1番地

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

多孔質炭化ケイ素焼結体とその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 平均アスペクト比が2～50の板状結晶を主体として構成される三次元の網目構造を有し、嵩密度が0.2～2.7g/cm<sup>3</sup>であることを特徴とする多孔質炭化ケイ素焼結体。

2. 前記板状結晶の平均短軸方向厚みが0.1～300μmである特許請求の範囲第1項記載の多孔質炭化ケイ素焼結体。

3. 前記板状結晶は前記多孔質体100重量部に對し、少くとも20重量部含有されている特許請求の範囲第1あるいは2項いずれかに記載の多孔質炭化ケイ素焼結体。

4. 前記三次元の網目構造の平均開放気孔径が0.1～500μmである特許請求の範囲第1～3項いずれかに記載の多孔質炭化ケイ素焼結体。

5. 前記三次元の網目構造の開放気孔率が

(1)

20～95容量%である特許請求の範囲第1～4項いずれかに記載の多孔質炭化ケイ素焼結体。

6. 前記多孔質体の比表面積が少くとも0.05m<sup>2</sup>/gである特許請求の範囲第1～5項いずれかに記載の多孔質炭化ケイ素焼結体。

7. 少くとも60重量%のβ型炭化ケイ素からなる炭化ケイ素粉末を主成分とする出発原料に必要により結晶成長助剤を添加し均一に混合する工程(1)と、前記混合物に必要により成形用結合剤を添加し均一に混合し、所望する形状に成形する工程(2)と、前記成形体を焼成する工程(3)とから成り、平均アスペクト比が2～50の板状結晶を主体として構成される三次元の網目構造を有し、嵩密度が0.2～2.7g/cm<sup>3</sup>を有する多孔質炭化ケイ素焼結体を得られることを特徴とする多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法。

8. 前記出発原料は平均粒径が10μm以下の微粉末である特許請求の範囲第7項記載の多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法。

9. 前記出発原料は1m<sup>2</sup>/g以上の比表面積を有

(2)

する特許請求の範囲第7～8項に記載の多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法。

10. 前記出発原料は不可避的不純物としてLi、Be、B、C、N、Na、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ba、Ta、Wより選ばれ、いずれか少くとも1種の元素からなる化合物あるいは単体を、炭化ケイ素粉末100分子量に対し、各元素に対し原子量に換算した原子量の合計が0.005～10原子量含有されている特許請求の範囲第7～9項いずれかに記載の多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法。

11. 前記工程(4)において、前記結晶成長助剤がLi、Be、B、C、N、Na、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ba、Ta、Wより選ばれ、いずれか少くとも1種の元素からなる化合物あるいは単体である特許請求の範囲第7～10項いずれかに記載の多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法。

(3)

してHe、Ar、Kr、H<sub>2</sub>、Ne、F<sub>2</sub>、HF、H<sub>2</sub>O、Cl<sub>2</sub>から選ばれ、いずれか少くとも1種からなることを特徴とする特許請求の範囲第7～15項いずれかに記載の多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法。

17. 前記焼成雰囲気における炭化ケイ素蒸気圧P(mmHg)が所望する平均気孔径d(μm)に対して次の関係を満足する特許請求の範囲第7～16項いずれかに記載の多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法。

$$P = \frac{0.23}{d} + \frac{0.08}{d^2}$$

18. 前記工程(4)において、焼成の雰囲気はLi、Be、B、C、N、Na、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ba、Ta、Wより選ばれ、いずれか少くとも1種の元素からなる化合物あるいは単体を、前記焼成の雰囲気100分子量に対し、各元素に対し原子量に換算した原子量の合計が0.05～10原子量含有している特許請求の範囲第7～17項いずれかに記載の多孔質炭化ケイ素焼結

(5)

12. 前記工程(4)において、前記結晶成長助剤を各元素に対し原子量に換算した原子量の合計と前記不可避的不純物の原子量合計との和が、炭化ケイ素粉末100分子量に対し、0.005～10原子量となるよう添加せしめる特許請求の範囲第7～11項のいずれかに記載の多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法。

13. 工程(4)において、成形体に占める炭化ケイ素の容量が3～80%である特許請求の範囲第7～12項のいずれかに記載の多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法。

14. 前記工程(4)において、最高焼成温度が1700～2300℃である特許請求の範囲第7～13項いずれかに記載の多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法。

15. 前記工程(4)において、少なくとも0.1～10時間の間、最高焼成温度を維持する特許請求の範囲第7～14項いずれかに記載の多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法。

16. 前記工程(4)において、焼成の雰囲気は主と

(4)

体の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、炭化ケイ素結晶からなる低嵩密度かつ高強度の多孔質炭化ケイ素焼結体に関し、さらに本発明は前記多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法に関する。

従来、表面に気孔のあるところの開放気孔を有するセラミック質多孔体は、(1)骨材粒子をガラス質フラックスあるいは粘土質などの結合剤を加えて高温焼成することによって固めたような構造を持つもの並びに、(2)可燃性物質と骨材粉末を混合し焼成することによって可燃性物質をガス化除去して製造するものがある。前者(1)のセラミック質多孔体をモデル的に図示すれば、第1図に示すように結合材(4)で均一にコートされた骨材(1)が密に圧縮され焼成によってこれらが強固に結合すると同時に、これらの間隙が気孔(2)となる。骨材形状は多角形であり不規則なものも多く、気孔はくさび状である。また、骨材の占める容量に対し気孔の占める割合は30～40%と比較的少ない。そ

(6)

のため、通気抵抗は大きく気体や液体の流体物との接触有効面積は少なく、気体通過には適さない場合があり、特に触媒担体などの用途には適さないものが多い。そして、微小気孔を有するものは、粒度配合を粗粒と微細粒子を適度に混合せしめる必要上、成形体の嵩密度は著しく高くなる。したがって気孔率は小さくなりまた一部閉気孔化が生じる。一方、この方法によれば比較的大きい気孔を有する多孔質体は当然骨材粒子も大きくなるため、粒子間の接触点が多く機械的強度は嵩密度が高い場合の2分の1以下に低下する。このため、前述した如き結合剤が使用されるが、この時多孔質体の強度は結合剤に左右される。すなわち、この結合剤は1000~1400℃の高温焼成により、熔融し、骨材の表面で反応しコーティング層を形成すると共に結合剤相互の融着によって骨材を結合する機能を持つが当然の如く、高温で使用する際、特にガラス転位温度付近では変形を生じ著しく強度が低下する欠点がある。

次に後述セラミック質多孔体は、第2図に示

(7)

して成る通電発熱可能な炭化珪系フィルタの製造法。」並びに

「微細に粉碎されたセラミック材料を含むスラリーを有機質発泡体に含浸させ、こうして含浸された発泡体を乾燥し、焼成し、その原発泡体にスラリーを含浸させるに先立ち、発泡体は、スラリー中の粒子状材料が発泡構造物の表面に粘着するに至るように処理されることを特徴とする、多孔性セラミック材料の製造方法。」が開示されている。

しかしながら、これらの製造方法によればポリウレタンなどの高分子発泡体が構成する気泡は100 $\mu$ m以上のものになり易く、それ以下の気孔を形成することは高分子の発泡性の制御、分散の点で非常に困難であり、また、一部気孔の独立気孔化や内部空隙に対して隔壁部に生じた連続気孔径が小さくなる場合があるので、流体を通過せしめるには通過抵抗が大となる欠点があった。

一方、これら上記の方法により得られる多孔性セラミック構造体の欠点を解決する方法として、特開昭49-36708号公報や特開昭58-112910

(9)

のような、いわゆるスケルトン構造体と呼ばれる大小のセル状骨格で構成されている。そのため比較的大きいセル状骨格(4)が占める割合が多い場合は気孔率は80~90容量%と高くなる反面、曲げ強度は10kg/cm<sup>2</sup>以下と低くなる欠点がある。

一方、比較的小さいセル状骨格(4)が占める割合が多い場合は気孔率は60~70容量%と低くなる欠点があり、しかも曲げ強度は約12~13kg/cm<sup>2</sup>とやや向上するものの実用的な面からみれば、機械的強度に乏しいものである。

このようなスケルトン構造体の製造方法としては、例えば特開昭58-122016号公報や特開昭48-81905号公報で

「高分子発泡体材料に炭化珪系系地泥漿を含浸し、該高分子発泡体材料を熱処理により消失せしめて炭化珪系系地スケルトン構造体を形成し、該構造体を1900~2300℃の温度においてアルゴン中にて一次焼成し次いで1600~2100℃の温度にて1~200気圧の窒素ガス中にて二次焼成しその後その両端に耐熱性電極を形成し通電可能と

(8)

号公報で

「無機質原料粉末を主成分とし、水分10~30%と有機質粘結剤10%以下とを含む混合物で単位体積当り5cm<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup>以上の表面積を有するハニカム構造体を押出成形し、該成形体を0℃以下に冷却し或いは冷却しつつ真空雰囲気中に保ち、水分を蒸発除去して乾燥し、ついで焼結することを特徴とするハニカム構造体の製造法。」により、第3図(4)に示すような、例えば

「互いに平行な多数の貫通孔の形状が四角形よりなり、該貫通孔に直角な断面の外形状が長円形状よりなるセラミックハニカム構造体」が得られることが開示されている。

しかしながら、上記方法により得られるセラミックハニカム構造体は、1cm当り300~400個のセル(細孔)を有しており、隔壁の厚さは150 $\mu$ mと精密なものではあるが、セル構造が直線的なストレート構造を基本としているため、流体の通過抵抗は小さいけれども流体の通過流量が大きくなった場合流体と隔壁との間で生じる物質移動、熱

(10)

移動あるいは化学反応等が有効に働かなくなり、その結果、良好な効率が得られない欠点があった。

したがって、前述した従来法で製造したセラミック多孔質体は高強度と低嵩密度あるいは高気孔率を兼備したものは事実上存在していない現状にある。

ところで、本発明者は先に特願昭 59-055095 号により提案しているように炭化ケイ素の粉末を主成分とする原料組成物を成形し、焼結体を製造していたところ、通常緻密化した後に焼結体に形成される結晶が緻密化することなく、極度に板状結晶が発達することを新規に知見した。そこで、本発明者はさらに均一な結晶とすべく前記現象について種々検討し研究した結果、板状結晶が複雑な状態で絡み合い三次元の網目構造が均一に形成された全く新しいタイプの多孔質炭化ケイ素焼結体が得られ驚くべき性能を有することを新規に発見し、本発明を完成するに至った。

本発明は気孔が連続し、かつ直線的でない構造を有し、かつ良好な強度と低嵩密度を兼備した多

(11)

いと、炭化ケイ素結晶によって構成される気孔が、結晶の占める容積に比べて小さくなるため、高い気孔率と大きな気孔径を有することが困難となるためである。一方、前記板状結晶の平均アスペクト比が 5.0 以上になると、板状結晶の接合部の強度が低くなるため、多孔質体自体の強度が著しく低いものとなるからであり、なかでも前記板状結晶の平均アスペクト比は 3~30 であることがより好適である。

また、前記板状結晶の平均短軸方向の厚みは 0.1~300 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、なかでも 0.5~200 $\mu\text{m}$ であることが最適な条件である。

そして、前記板状結晶は前記板状結晶は前記多孔質体 100 重量部に対し、少なくとも 20 重量部を占めることが重要である。その理由は、20 重量部よりも少いと、結晶によって形成される気孔が、結晶の占める容積に対して少なくなり、また、板状結晶の接合面積が少くなるため、多孔質体の機械的強度が著しく低下するものと考えられるからである。なかでも、少なくとも 40 重量部であること

(13)

孔質炭化ケイ素焼結体並びにその製造方法を提供するものである。

本発明によれば、前記目的に対して、本多孔質炭化ケイ素焼結体は平均アスペクト比が 2~50 の炭化ケイ素板状結晶を主体として構成する三次元の網目構造を有し、嵩密度が 0.2~2.7 g/cm<sup>3</sup> を有することを特徴とする焼結体であり、該焼結体は少なくとも 60 重量部の  $\beta$  型炭化ケイ素からなる炭化ケイ素粉末を出発原料とし必要により結晶成長助剤を添加する工程と前記混合物に成形用結合剤を添加混合し、所望する形状に成形する工程と次いで前記成形体を焼成する工程とにより得られるものである。

次に本発明を詳細に説明する。

本発明によれば、前記多孔質体平均アスペクト比が 2~50 の炭化ケイ素板状結晶で構成されることが必要であり、その結果生成する該結晶は三次元の網目構造となっていることが特徴である。このように平均アスペクト比の下限を設ける理由は、前記板状結晶の平均アスペクト比が 2 より少

(12)

が最も好適に使用できる条件である。

また、前記網目構造の平均開放気孔径は 0.1~500 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、なかでも、0.5~300 $\mu\text{m}$ であることが最適な条件である。

そして、前記網目構造の開放気孔率は 20~96 容量部であることが最適な条件である。

そして、前記多孔質体の比表面積少なくとも 0.05 m<sup>2</sup>/g であることが好ましく、なかでも 0.1 g/m<sup>2</sup> 以上を有することが良好な物質移動、熱移動、反応を生ぜしめるために有利である。

本発明において、前記出発原料としては  $\alpha$  型結晶、 $\beta$  型結晶あるいは非結晶炭化ケイ素を使用することができる。なかでも特に  $\beta$  型結晶および 2H 型の  $\alpha$  型結晶を主体とする炭化ケイ素を使用することが有利である。この理由は、これら結晶は約 2000℃以下の低温域で安定であり、2H 型を除く 4H、6H あるいは 15R 型等の高温安定型  $\alpha$  型結晶に一部相転位の際、板状結晶が生じやすい。また、これらの低温安定型結晶は合成される温度が比較的低温、最高焼成温度との温度差によ

(14)

り結晶の成長性が優れているためである。

また、本発明において、前記出発原料としては少なくとも80重量%の $\beta$ 型炭化ケイ素からなるものであることが重要である。その理由は $\beta$ 型炭化ケイ素が80重量%よりも少いと、板状結晶が十分に発達せず、板状結晶の接合面積が少くなるため、多孔質体の機械的強度が著しく低下するためである。なかでも、少なくとも70重量%であることが最も好適に使用できる条件である。

そして、前記出発原料は平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の微粉末であることが好ましい。平均粒径が $10\mu\text{m}$ よりも大きい粉末は、粒子相互の接合点が比較的少く、しかも板状結晶の成長性に著しく欠けるため、高強度の多孔質体を得ることが困難であるからである。なかでも、平均粒径は $5\mu\text{m}$ 以下であることが最も好適に使用できる条件である。

前記出発原料は $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有することが好ましい。その理由は比表面積が $1\text{m}^2/\text{g}$ よりも小さいと、粉末の表面が安定で板状結晶の成長性に乏しいため、高強度の多孔質体を得ること

(15)

とが困難となるからである。なかでも、前記不可避的不純物は0.01～5原子量含有していることが最も好適に使用できる条件である。

本発明によれば、前記出発原料に必要により結晶成長助剤が添加される。前記結晶成長助剤はLi、Be、B、C、N、Na、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ba、Ta、Wより選ばれるいずれか少なくとも1種の元素からなる化合物あるいは単体を使用することができる。なかでも、B、C、N、Al、Feから選ばれるいずれか少なくとも1種以上の元素からなる化合物あるいは単体であることが好ましい。なかでも、酸化物あるいは単体であることが有利である。

前記結晶成長助剤は各元素に対し原子量に換算した原子量の合計と前記不可避的不純物の原子量の合計との和が、炭化ケイ素粉末100分子量に対し、0.005～10原子量となるように、必要により添加せしめることが最も好適である。

前記結晶成長助剤と出発原料との混合は、必要

(17)

が困難であり、なかでも、 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有していることが最適である。

本発明における前記出発原料には不可避的不純物として、Li、Be、B、C、N、Na、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ba、Ta、Wより選ばれるいずれか少なくとも1種の元素からなる化合物あるいは単体を含有していることが好ましい。なかでも、B、C、N、Al、Feから選ばれるいずれか少なくとも1種以上の元素であることが最も好適である。

前記不可避的不純物は炭化ケイ素粉末100分子量に対し、各元素に対し原子量に換算した原子量の合計が0.005～10原子量含有されていることが好ましい。その理由は、前記不可避的不純物が0.005原子量よりも少いと、板状結晶の成長が著しく低下し、板状結晶が十分に発達せず、一方、10原子量よりも多いと炭化ケイ素結晶間に前記不可避的不純物が析出し、板状結晶接合部の強度を著しく低下するため、高強度の多孔質体を得ること

(16)

により乾式あるいは湿式で混合することができるが、なかでも湿式混合は、出発原料中に前記結晶成長助剤が均一に混合できるため有利である。

本発明によれば、必要により前記混合物に成形用結合剤が添加される。前記成形用結合剤は原料粉末に配合されることによって成形時における低嵩密度の炭化ケイ素生成形体に強度を与え、取り扱いを容易にする。前記成形用結合剤として良好な生成形体強度を与えるものとして、澱粉、デキストリン、アラビアゴム、カゼイン、糖蜜、Naカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸アミド、タンニン酸、流動パラフィン、ワックスエマルジョン、エチルセルロース、ポリビニルアセテート、フェノールレジン、酢酸セルロース、グリセリン、ポリエチレングリコール等があり、これらを1種あるいは2種以上含有させることができる。

本発明によれば、前記混合物より所望する形状を持った成形体を得る方法として、ダイプレス、

(18)

鋳水圧プレス、押出成形、射出成形、鋳込み成形、ドクターブレード成形、ろくろ成形および揺動成形があり、これらを1種または2種以上用いることができる。一般に嵩密度が小さく、高強度の多孔質体を得るためには骨材と気泡、有機結合剤、水分等の低温度揮発あるいは分解成分とが均一にしかも微細に分散し、前記板状結晶が均一に成長することが重要である。一方、成形の段階ではこのような混合物が型内に均一に流れ込み均質な成形体を得ることが重要である。このように、骨材と低温度揮発あるいは分解成分が均一に分散し、しかも、均質な成形体を得る方法として押出成形、射出成形、ドクターブレード成形、鋳込成形が有利である。

前記成形体の炭化ケイ素の占める容量は3~80%であることが好ましい。その理由は、炭化ケイ素の占める容量が3%より小さいと、原料粉末個々の距離が長くなり、板状結晶が成長できず、また生成体の強度が著しく低下し、取り扱いが極めて困難となるためである。一方、炭化ケイ素の占

(19)

度を維持しても、板状結晶は成長することがなく、実用的でない。なかでも、0.5~5時間最高焼成温度を維持することが最適の条件である。

前記焼成の雰囲気としては、主としてHe、Ar、Kr、F<sub>2</sub>、HF、HCl、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、Ne、H<sub>2</sub>から選ばれるいずれか少なくとも1種を使用することが好ましい。

一方、焼結雰囲気中において系内のSiCの蒸気圧を制御することにより、所望する平均気孔径を自由に得ることができる。すなわちSiCの蒸気圧が高くなると結晶の厚み方向の成長が進みその結果気孔径を小さくすることが可能となり、逆にSiCの蒸気圧を小さくすると、結晶の厚みが小さくなり、その結果大きな気孔径を持つ多孔質炭化ケイ素が得られる。さらにこの平均気孔径 $d$  ( $\mu\text{m}$ )と炭化ケイ素の蒸気圧 $p$  (mmHg)には、次の関係が成立することが明らかとなった。

$$p = \frac{0.23}{d} + \frac{0.08}{d^2}$$

この関係の成立する範囲は $d = 0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、特に、 $d = 0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲では再現性

(21)

める容量が80%より大きいと板状結晶の成長が著しく、アスペクト比が著しく小さな網目構造となり、低嵩密度で高い強度を有する多孔質体を製造することが困難となるからである。なかでも、成形体に占める炭化ケイ素の容量は7~70%であることが最も好適の条件である。

本発明によれば、前記成形体を焼成し、板状結晶を成長するためには、最高焼成温度が1700~2200℃であることが好ましい。最高焼成温度が1700℃より低いと、前記成形体を構成する炭化ケイ素微粉末が十分に成長を起こさず、弱い板状結晶となる。一方、2300℃より高くしても板状結晶は発達することがなく実用的でない。なかでも、最高焼成温度は1800~2200℃の範囲であることが最適の条件である。

本発明によれば、前記最高焼成温度を0.1~10時間維持することが好ましい。最高温度における維持時間が0.1時間よりも短いと炭化ケイ素の板状結晶の成長が不完全となり、その強度は弱いものとなる。一方、10時間よりも長く最高焼成温

(20)

良くしかも均一に近い気孔径を持つ多孔質炭化ケイ素を得ることが可能である。

本発明において、前記雰囲気中にLi、Be、B、C、N、Na、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ba、Ta、Wより選ばれるいずれか少なくとも1種の元素からなる化合物あるいは単体を含有することが好ましく、特に酸化物あるいは単体であることが好適である。なかでも、B、C、Al、Feより選ばれるいずれか少なくとも1種の元素からなる化合物あるいは単体を含有することが最適の条件である。

前記雰囲気ガス中に含まれる元素は、雰囲気ガス100分子量に対し、各元素に対し原子量換算した原子量合計が0.05~10原子量であることが好ましい。その理由は雰囲気ガス中に含まれる前記元素が0.05原子量よりも少ないと、板状結晶の成長が著しく低下し板状結晶が十分に発達しない。一方、10原子量より多いと、板状結晶粒界内に前記元素が析出し、板状結晶接合部の強度を著しく低

(22)

下するためであり、高強度の多孔質体を得ることが困難であるためである。なかでも、雰囲気ガス中に含まれる元素は0.1～5原子量であることが最も好適な条件である。

次に本発明を実施例について説明する。

#### 実施例 1

この実施例の原料パッチに対して、80重量部の $\beta$ 型結晶および5重量部の2H型、10重量部の4H型 $\alpha$ 型結晶からなる出発原料を用いた。この出発原料には不純物としてBが0.01、Cが0.5、Alが2.10、Nが0.2、Feが0.08原子量、その他の元素は痕跡量含まれており、これら不純物総量は2.91原子量であった。また、この出発原料の平均粒径は0.8 $\mu$ m、比表面積は5.2 $m^2/g$ であった。これに成形用結合剤としてメチルセルロースを15重量部添加し、ボールミルにより水を分散媒として混合した後乾燥した。この混合物を500 $kg/cm^2$ の圧力で押出成形したところその成形体に占める炭化ケイ素質は25容量部であった。この成形体をAl蒸気3原子量を含んだアルゴンガス、0.5 atom

(23)

を添加し、これに成形用結合剤としてポリエチレングリコールを2重量部添加し、アトライター混合機中でベンゼンを用いて分散混合した後、噴霧乾燥した。この顆粒を100 $kg/cm^2$ でダイプレスし、その後1.5t/ $cm^2$ のラバープレス成形した。この成形体に占める炭化ケイ素質は55容量部であった。この成形体を $B_2O_3$ 、0.4原子量部を含む $H_2$ ガス4 atom中で室温～300℃まで5℃/min、300～2200℃まで30℃/minで昇温し、最高温度で炭化ケイ素蒸気圧 $4.9 \times 10^{-3}$  mmHgで制御しながら0.5時間保持した。この焼結体は第4図に示す構造を有しておりアスペクト比が13～18平均アスペクト比が15、短軸方向厚みが2～5 $\mu$ m平均厚み3 $\mu$ mの板状結晶が炭化ケイ素結晶体の95重量部からなる嵩密度1.55 $g/cm^3$ 多孔質体であった。この多孔質体の開放気孔径は3～7 $\mu$ m平均開放気孔径は5 $\mu$ m、開放気孔率は52容量部であり、比表面積は13 $m^2/g$ であり、曲げ強度は2,050 $kg/cm^2$ であった。

(25)

中で、炭化ケイ素蒸気圧を $1.2 \times 10^{-3}$  mmHgに制御し、室温～500℃まで3℃/minの昇温条件で前記結合剤を熱分解した後、500～2100℃まで5℃/minで昇温し、最高温度で4時間保持した。この焼結体は第3図に示す構造を有しており、板状結晶のアスペクト比8～12、平均アスペクト比10短軸方向厚みが80～120 $\mu$ m平均厚み100 $\mu$ mであり、板状結晶の占める割合が炭化ケイ素質100重量部に対して98重量部である嵩密度0.71 $g/cm^3$ の網目構造を有した多孔質体であった。この多孔質体の開放気孔径は150～250 $\mu$ mで平均気孔径は190 $\mu$ m、開放気孔率は78容量部であり比表面積は8.5 $m^2/g$ であり、曲げ強度は170 $kg/cm^2$ の高強度であった。

#### 実施例 2

平均粒径0.2 $\mu$ m、比表面積19.5 $m^2/g$ である。98重量部が $\beta$ 型結晶、2部が2H型結晶である炭化ケイ素粉末を出発原料に用いた。この原料粉末100分子量にはC、Al、Ca、Feが痕跡量しか含まれていなかったため、 $B_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ および $LiO_2$ をそれぞれ0.01原子量部、計0.03原子量部

(24)

#### 比較例 1.2

比較例1.2は実施例1.2で炭化ケイ素雰囲気制御を行なわなかったものである。

比較例1.2では気孔径、アスペクト比、いずれもが非常に広い分布を持っていることがわかる。

表 多孔質炭化ケイ素焼結体の諸性能

多孔質 焼結体	アスペクト比		気 孔 径		板状結晶短軸厚み		比表面積 $m^2/g$	曲げ強度 $kg/cm^2$
	分 布	平均	分 布	平均	分 布	平均		
実施例1	8～12	10	150～250	190	80～120	100	8.5	280
" 2	13～18	15	3～7	5	2～5	3	13.0	2050
比較例1	7～18	10	80～250	190	40～150	100	2.4	170
" 2	10～20	15	2～	5	1～7	3	11.9	1860

以上に述べた如く、本発明によれば、雰囲気制御によりアスペクト比、気孔径等が均一にそろった多孔質炭化ケイ素焼結は、各種濾過フィルター、集塵装置あるいは分級装置に対し、より精密な分離効率を与えることが可能となり、また、化学反応工業における触媒あるいは触媒担体、熱交換器等の分野に対し均一でしかも精密な制御を可能と

(26)

するものである。

4. 図面の簡単な説明

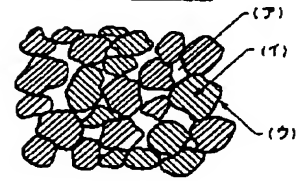
第1図～第3図は従来のセラミック多孔質体の説明図、第4図及び第5図は本発明の多孔質炭化珪素焼結体の電子顕微鏡による拡大写真である。

特許出願人

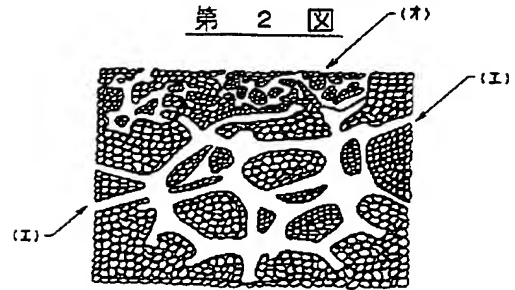
イビデン株式会社

代表者 多賀潤一郎

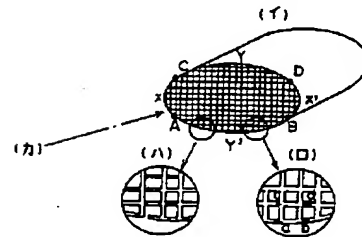
第 1 図



第 2 図

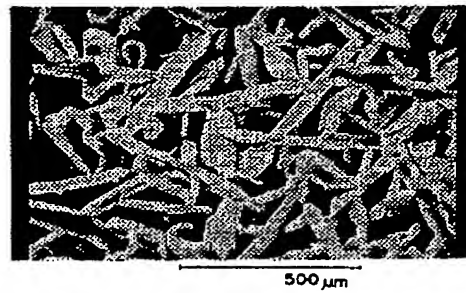


第 3 図



(27)

第 4 図



第 5 図

